



優先権	第一国の国名	第一国の出願日	出願番号
	アメリカ合衆国	1973年3月28日	第345,777号
主張		19年 月 日第 号	
		19年 月 日第 号	

(72,000) 特 許 願 (特許法第38条ただし書) (3)
特許庁長官 殿 昭和 49年 3 月 25日 後記号なし

1. 発明の名称
セラミック物体の耐熱衝撃性改良法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 8

3. 発 明 者
居 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州コーニング、
フォース ストリート ウェスト 30
氏 名 トーマス、ヘルムート、エルマー (ほか 名)

4. 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州コーニング
(番地なし)
名 称 コーニング、グラス、ワークス

(代表者) クラレンス、アール、バツティ、ジュニア

国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)
5. 代 理 人
居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 弁理士 浅 村 皓 (ほか 3名)

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック物体の耐熱衝撃性改良法

2. 特許請求の範囲

- (1) コーダイエライトから本質的になる主結晶相を有する焼結セラミック物体の耐熱衝撃性を改良する方法において、前記物体を、酸性溶液と接触させることからなる、耐熱衝撃性改良法。
- (2) コーダイエライトから本質的になる主結晶相を有する焼結セラミック物体の耐熱衝撃性を改良する方法において、前記物体を、そこから MgO と Al_2O_3 を選択的に除去するのに少くとも充分な時間、酸性溶液と接触させることからなる、耐熱衝撃性改良法。
- (3) 焼結セラミック物体が、蜂巣状の形態をした一体のスケルトン状物体である特許請求の範囲第(2)項に記載の方法。
- (4) 焼結セラミック物体が、パツチから計算した酸化物に基いた重量で、約 5 - 20 名の MgO、30 - 60 名の Al_2O_3 、30 - 55 名の SiO_2 及

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 - 129704

④公開日 昭49.(1974)12. 12

②特願昭 49 - 33398

②出願日 昭49.(1974)3.25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

2121 41

20(3)D0

6439 41

20(3)C13

- び約 5 名以下の他の酸化物からなる組成を有し、然も前記物体が、主としてコーダイエライトからなり、更に、混合パツチ材料からなるあらかじめ形成された蜂巣状構造物を焼成することによつて作られ、そのパツチ材料が、アルミナ、タルク及び粘土からなる群から、焼成して前記組成を生ずるような割合をもつて、選択されている、前記第(3)項に記載の方法。
- (5) 酸性溶液が、 HNO_3 、 HCl 、及び H_2SO_4 からなる群から選択された鉱酸の水溶液である、前記第(4)項に記載の方法。
- (6) 酸性溶液が、硝酸の水溶液である前記第(5)項に記載の方法。
- (7) 水溶液が、約 1.0 - 5.0 N の範囲の濃度を有する前記第(6)項に記載の方法。
- (8) 物体を酸性溶液と、約 0.1 - 24 時間の範囲の時間浸漬することにより、接触させる前記第(6)項に記載の方法。
- (9) 酸性溶液が、少くとも約 60℃の温度にある、前記第(8)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱交換器、触媒支持体等、高温での用途に使用される、コーダイエライトからなるセラミック物体の製造に主として関係する。コーダイエライトは、結晶質マグネシウム・アルミニウムメタシリケート ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) で、熱膨張率が低く、耐火性で、比較的高温度で不活性である。これらの性質は、例えば自動車排気ガス触媒処理の如き高温処理の触媒支持材料として用いるのに極めて適したものにしている。

これらの高温での用途の多くに対し、特に触媒の分野では、触媒支持体は、大きな表面積をもち、且つ流体の流れに対する抵抗が比較的低いことが望ましい。従つて、支持体はビーズ又はペレットの形に作つてもよいが、好ましい構造物は、流体の流れに対する抵抗性が低いと共に大きな表面積を与える多数の平行な、障害物のない溝が通過している蜂巣状の形態をした一体的スケルトン状物体からなる。これらの溝は、処理されるガスが自由に通過でき、ガス流中に存在する粒状物によつ

てもよい。上述の方法のいずれにおいても、アルミナ、タルク及び粘度の如き安価な混合パッチ材料を、軟物コーダイエライト又はコーダイエライトガラスの代りに用いることも可能である。但しパッチ材料は、コーダイエライト結晶相を焼成で生ずるような割合で存在していなければならない。

最近、適当に形成された主体ガラス物品の熱処理によつて、コーダイエライト蜂巣状構造物を作ることが可能になつてきている。Stokey による米国特許第 2,920,971 号は、数多くの $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のガラスを記述しており、このガラスは、核生成剤としての TiO_2 の配合によつて、内部で熱的に結晶化しコーダイエライトから主としてなる半結晶物体を生成させることができる。このように、コーダイエライト蜂巣状構造物は、そのようなガラスを蜂巣状の形に成形し、然る後、その成形物を加熱してガラスをそのまま希望するコーダイエライト結晶化物にすることにより作ることができる。このようにして作つた結晶

特開 昭49-129704(2)

で閉塞されない事と共に、希望する大きな表面積を得ることができる形状及び大きさならどのようなものでもよい。そのような好ましい構造物の例には、Hollenbach による米国特許第 3,112,844 号に記載の薄い壁の蜂巣状セラミック構造物が含まれる。

内層のコーダイエライト蜂巣状構造物の製造は、種々の方法で達成することができる。前述の Hollenbach の米国特許第 3,112,844 号には、次のような方法が記載されている。即ち、コーダイエライト又は部分的に結晶化してそれになるガラスの如き粉末材料を、結合剤を配合して可塑性担体に適用し、その可塑性担体を次に波形にして希望の形状をした蜂巣状構造物へあらかじめ形成し、その蜂巣状構造物を最後に焼成してコーダイエライト粒子を一体化した物体へ焼結する。別法として、粉末コーダイエライト物質は、押し出し、スリップキャスト、成形或は同じような他の手段によつて蜂巣状構造体へ成形し、然る後焼成してコーダイエライト粒子を希望する一体的物体へ焼結

化物は、ガラスセラミックと呼ばれ、本質的に非多孔質で空腔がなく、比較的均一な大きさの非常に細かい粒子の結晶がガラスマトリックス中に均一に分散したものからなる。それらは、典型的にはもとのガラスよりは結晶相に非常に近い性質を示す。

上述の如きガラスセラミックコーダイエライト構造物は、例えば自動車排気ガス系統で起きるような熱衝撃に対し、非常に優れた抵抗性を示すような、大きな強度と低熱膨張係数を示す。しかしそのような構造物は、製造費用が高く、本来、触媒支持体用途に望ましい必要な気孔率と高い内部表面積を与えないが、それらは一般に焼結法によつて作られるセラミックコーダイエライトにより与えられる。一方、従来のセラミック法によつて作られるコーダイエライト蜂巣状構造物は、特に反応してコーダイエライトを形成するパッチ材料からなる物品を焼して作つた焼結構造物は、一般に熱的応力に対する抵抗性が比較的低いことが分つている。従つて触媒で被覆した焼結コーダイ

エライト蜂巢状構造物は、自動車排気ガス系統に配置されると、その構造物を横切る温度勾配配は系統中の急激な温度変化から生ずる熱的応力に明らかに起因する、反復した破壊を起す。

従つて、本発明の主たる目的は、焼結コーダイエライト蜂巢状構造物の耐熱衝撃性を改良し、それらが一層そのような高温での用途例えば自動車排気制御系の駆動支持体等に適したものにする方法を与えることである。

本発明の他の目的及び利点は、次の詳細な記述及び実施例から明らかになるであろう。

焼結コーダイエライト蜂巢状物体の耐熱衝撃抵抗は、それを酸で処理して選択的に Al_2O_3 と MgO を、その物体の外部及び内部の溝及び孔表面の両方から選択的に除去することにより改良することができることが今度発明された。処理は典型的には、コーダイエライト物体を、選択した酸の水溶液と、例えばその物体を一定時間浸漬により、接触させ、コーダイエライト結晶相から Al_2O_3 と MgO を調節して浸出することからなる。残留する珪酸質の表

面層は、コーダイエライト物体の耐熱衝撃抵抗を著しく改良する。

本発明により成功裡に処理できる物体には、主として或は全くコーダイエライトからなる物体のみならず、コーダイエライトが主たる結晶相である物体はどれでも含まれる。本明細書の記載の目的から言つて、コーダイエライトの主結晶相を有するセラミック物体は、コーダイエライト相がその物体の少くとも約40重量%を占めるものである。残りの相は、 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系の他の平衡又は非平衡相から通常なるであろうが、同様に他の結晶系のものを含んでいてもよい。

記載した如きコーダイエライト物体の処理は、過度の浸出は処理された物品の強度をかなり失わせるので、処理時間は限定されなければならない。しかし驚くべきことに、浸出が、処理された焼結コーダイエライト構造物の強度をいくらか減少させることが判明しているにもかかわらず、コーダイエライト含有物質の全処理効果は、処理された物品の耐熱衝撃性を減少させるよりはむしろ増大

させることが観察されている。耐熱衝撃性のこの増加は、熱膨張係数の低下と処理物質の弾性の変化によるものであり、之がその歪許容度を増大する働きをしているものと現在考えられている。

処理時間は、コーダイエ構造物の歪許容度を増大する有効な最低値から、その強度条件に基く最大値の間で変えてよい。即ち、処理構造物の強度を、目的とする用途に対し許容できる最低値より低下するのに十分な処理時間は用いられない。典型的な処理時間は、反応物の濃度、反応生成物、反応環境の温度及び処理されるべきコーダイエライト含有物体の構造に依存し、約0.1 - 24時間の範囲にある。

本発明の方法により最も有利に処理される構造物の中には、焼結された肉薄の蜂巢状構造物で、それらは主として又は本質的に全てがコーダイエライトからなるものがある。焼結コーダイエライト蜂巢状構造物は、あらかじめ成形された構造物、特に焼成によつて少くとも主としてコーダイエライトへ変換できる割合で存在するアルミナ、アル

ク及び粘度の如き混合パッチ材料からなるプレフォーム (preform) の焼成を含む方法によつて作られたものである。少くとも約90体積%のコーダイエライトを含む構造は、主としてコーダイエライトからなるものと見なすことができる。結合剤は、典型的には焼結前に希望する形態にこれらの構造物を結合するのに用いられるが、焼成工程中に燃焼する。このような焼結構造物は、主たるコーダイエライト相の他に、ガラス相及び、スピネル、ムライト、未反応パッチ材料例えばアルミナ等を含む不均質結晶相を少量含んでいてもよい。粉末コーダイエライトガラスから作つた構造物の如き他の焼結コーダイエライト構造物は、有利に処理することができるが、本発明の方法は、上述のパッチ-焼成コーダイエライト物体の耐熱衝撃性を特に顕著に改善する。

熱的応力によるコーダイエライト構造物の破壊は、自動車排気ガス系統の駆動支持体として用いられる一体的コーダイエライト蜂巢状物体の挙動によつて例証されている。そのような構造物は、

典型的には、酸媒活性物質を有する肉薄セラミックス壁によつて結合された多数の平行な、軸方向に配列したセル（Cell）或は溝（それを通つて処理される排気ガスが流れる）を有する溝円又は円形断面を有する丁度円筒状の蜂巢状構造物からなる。そのような構造物の熱的破損は、一般にその芯部分と外側部分との間の熱勾配の結果として、外側の円筒状表面で発生し、その物体の内部へ伝播していく長手方向の亀裂（円筒の軸に平行）によつて起される。この種の破損は、コーダイエライト構造物を昇温下で作動している炉へ投入して炉温へ加熱し、然る後室温の空気へ曝して急冷する熱衝撃処理によつて実験室的に再現することが容易にできる。

コーダイエライト構造の耐熱衝撃性は、上述の如く、その構造物が迅速に加熱され次いで冷却されても破損しない最高の温度として表現するのが便利である。アルミナ、タルク及び粘土の如きパツチ材料からなる、あらかじめ成形された構造物を焼成することにより作られた一体的コーダイエ

ライト蜂巢状構造物は、パツチ組成、物体の形態及び焼成処理に依り、約 700°C - 1200°C の範囲のどの温度に対しても熱衝撃抵抗を示す。全ての場合に対し、それによつて示される最初の耐熱衝撃性の水準にもかかわらず、これらの構造物の耐熱衝撃性の有用な改善が、上述の浸出法を用いて得られる。

本発明の方法の効果は、処理されるコーダイエライト物体の酸化物組成の変化によつて強く影響を受けることはない。但しコーダイエライトの主たる結晶相が実際に存在するものとする。主としてコーダイエライトからなる好ましいパツチ-焼成物体、典型的には重量で約5 - 20%の MgO 、30 - 60%の Al_2O_3 、30 - 55%の SiO_2 及び少量の（約5重量%以下）の他の酸化物例えば Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 等から本質的になるものは、成功裡に処理することができ、それらの酸媒用としての耐熱衝撃性を改善することができる。一方、コーダイエライトの主たる結晶相と他のおもだつた耐火性結晶相と組み合わせつたものからなる物体

も処理することができる。このように、50体積%のコーダイエライトと、スピネル、シリカ、プロトエンスタタイト（protoenstatite）、フオーステライト又はジルコンからなる残りの部分とからなる構造物は、本発明に従い処理を行つて、熱的特性を改善するのに成功している。

本発明によるコーダイエライト物体を浸出するのに適した酸の例には、 HNO_3 、 H_2SO_4 及び HCl が含まれる。酸の水溶液が好ましいが、酸或は酢酸の如き有機酸の水溶液又は非水性溶液も用いることができた。酸の中で硝酸が、商業的用途に対しては特に好ましい。なぜなら、ステンレス鋼等の如き製造材料との相容性をもつからである。

酸溶液と処理されるコーダイエライト物との間の接触は、どんな適当な方法によつて達成してもよい。好ましい方法は、処理される物体を選択した酸の溶液中に、希望する程度の Al_2O_3 と MgO を除去できるに充分な時間浸漬することからなる。例えば 60°C 或はそれ以上の熱い水溶液が、浸出

反応速度を上昇させるのに特に好ましい。硝酸の場合には、溶液の濃度は、少くとも0.1 Nで好ましくは1.0 Nであるべきである。溶液中の酸の濃度は、好きなだけ高くてもよいが、 MgO と Al_2O_3 の除去速度は、実際には硝酸の濃度が約5 Nを超えると実際には減少することが分つている。従つて、約1.0 - 3.0 Nの範囲の HNO_3 濃度が好ましい。減くべきことに、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の如き浸出反応の可溶性生成物の実質的濃度（約50重量%迄）は、この方法を大して妨害しない。

浸出処理の時間に影響を与える因子には、浸出溶液の組成及び温度及び、処理されるコーダイエライト物体の気孔率及び相分布の変動の外、コーダイエライト構造物の物理的形態及び処理物品で必要な最終的強度が含まれる。焼成中その場で形成されたガラス相の存在は、通常コーダイエライトの浸出速度を遅らせる。即ち、その材料の体積で約20%程の多くのガラスを含むコーダイエライト物体を処理してもよいが、特性の有用な改善を得るに必要な処理時間は、実質的に長くなること

が分つた。従つてガラス含有量が約5体積%以下の構造物が、処理するのに好ましい。

蜂巢状構造物の肉厚を増大させると、長い処理を行つても有用な程度の強度を依然として維持することができるが、肉厚の蜂巢状物体は、もし合理的な強度を維持しようとするならば、ほんの短い処理にかける。勿論仕上げ製品の最終強度の要件は、製品が用いられる特定の用途の性質に依存して変る。しかし一度これらの要件が決定されたら、浸出時間は、処理された物品中の過剰な強度の維持を可能にする時間を超えて、工程が続くことがないように、適当に制限する。

浸出処理の後で、もし望むなら、浸出した構造物を、水或は好ましくは希薄(0.1M)酸溶液で洗い、過剰の酸及びそれからの可溶性生成物を除去してもよい。次に、吸着された水を除去するため乾燥するのが好ましく、任意に、高度に珪酸質の浸出層を固化するため焼成してもよいが、これは熱特性に希望の改良を得るために必要なことではない。

ていた。薄の壁は、約0.010インチ厚である。それらの物体は、アルミナ、タルク及び粘土の混合物からなるあらかじめ成形された蜂巢状物体を焼結して形成したもので、パツチから計算した重量%で、約49.4%の SiO_2 、35.9%の Al_2O_3 及び14.7%の MgO からなる酸化物組成をもつていた。それらは、95°Cで1.4Mの HNO_3 に指定した時間浸漬し、取り出してから残留酸及び塩を除去するため0.1Mの HNO_3 ですすぎ、最後に乾燥した。次に材料の強度及び弾性を、円筒の軸に垂直に切断した平らな円板の円心リング屈曲試験によつて決定された。

表 1

処理時間 (hr.)	破壊強度 モジュラス (psi)	弾性モジュラス (10^6 psi)	歪許容度 (p.p.m.)
0	320	.78	410
1	170	.29	585
3	105	.16	650

表1に与えられたデータから、処理されたコー

本発明によるコーデイエライト蜂巢状構造物の処理後に観察される耐熱衝撃性の著しい改良は、処理された材料の弾性の変化に少くとも一部起因するものと現在考えられている。即ち、処理中に、構造物の強度は低下するが、その構造物の堅さ或は弾性モジュラスも低下し、その結果物理的応力が起きたために起る破損前に、許容できる歪量が実際上増大するということが判明している。この歪許容度の増大は、本発明によつて処理されたコーデイエライト物体に観察される耐熱衝撃性の増大と完全に関連していることが判明している。

本明細書の記載の目的によつて、コーデイエライト蜂巢状構造物の歪許容度は、その構造物の強度対有効堅さ(弾性モジュラス)の比として定義される。表1は、本発明による処理前及び処理後のコーデイエライト蜂巢状構造物の強度、弾性モジュラス及び歪許容度データを示している。コーデイエライト蜂巢状構造物は、径 $4\frac{5}{8}$ "、長さ3"の円筒状物体で、その構造物の長手方向に対し直角の断面積 1in^2 当り約200本の角状溝をもつ

デイエライト物体の耐熱衝撃性の著しい改良に起因すると考えられる弾性の顕著な変化が容易に分る。

前に述べた如く、上述の如きコーデイエライト蜂巢状物体の耐熱衝撃性は、材料の酸化物組成及び微細構造によりいくらか変化するが、これらの物体の固有の耐熱衝撃性に対する改良を与えることに関する本発明の方法の効果は、特定の組成に束縛されるものではない。次の表2には、成功裡に処理できる主としてコーデイエライトからなる物体の種々の組成のいくつかの例を、パツチから計算した酸化物に基いた重量%で表して示してある。

表 2

	A	B	C	D	E
SiO_2	51.4	44.5	41.9	49.4	36.4
Al_2O_3	34.8	48.6	48.7	35.9	55.4
MgO	13.8	6.9	9.4	14.7	8.2

本発明の方法によつて与えられる耐熱衝撃性の

改良は、記載の組成を有するコーダイエライト蜂巢状構造物を形成し、浸出したものと浸出しないものとの両方を熱衝撃試験にかけることにより、上記組成の各々について示された。径 $4\frac{5}{8}$ インチ、長さ3インチの円筒状蜂巢状構造物で、断面積 1 in^2 当り平行な溝が約200あり、断面積 1 in^2 当りの溝の厚さが0.010インチで、円筒の長手方向を横切る溝の深さが0.010インチである構造物を、適当な量の粘土、タルク及びアルミナのバッチ成分からなるあらかじめ成形された構造物を焼成することによつて作つた。各組成の多数の構造物を、次に95℃で1.5Nの HNO_3 に指定した時間浸漬し、0.1Nの HNO_3 ですすぎ、そして乾燥した。最後に、全ての構造物を、一連の熱衝撃試験にかけた。その試験は、500°-1200°の間の温度に急に曝し、加熱後急に室温へ冷却することからなる。曝す温度を100°ずつ500°から1200°へ、破壊が起きる迄上昇させた。この場合それぞれの曝す温度で用いられた加熱時間は15分で、コーダイエライト構

* 試料は、破壊することなく1200°近の反復熱処理サイクルに耐えた。

上記データから、本発明の方法は、固有の耐熱衝撃性又は組成には関係なく、焼結コーダイエライト物体の耐熱衝撃性を増大する効果を有することが明らかである。

本発明によるいずれの特定の浸出処理でも、その処理構造物の物理的性質に対する効果は、処理によつて構造物へ与えられた重量減少に一部反映されている。表1に示したデータを生ずるような、上記の1 hr. 処理は、典型的に、ここに記載した如き組成及び形態を有するコーダイエライト物体に、4.4%の重量減少を生じ、この重量減少は、約1.8:1の原子比($\text{Al}:\text{Mg}$)の Al_2O_3 と MgO から主としてなる。同様な処理は、処理される構造物の気孔率、相分布及び物理的形態に依り、多かれ少なかれ実質的の重量減少を生ずることができるが、各場合に、強度及び熱的性質の変化は、直接重量減少と共に変化し、ある限界内で大略それに比例することが見出されている。表面積の増大

造物の完全な加熱が行えるようにした。この一連の実験の結果は、次の第3表に示してある。この表には、第2表に示した試料の組成、酸処理時間及び、指定した処理にかけた試料(通常3個)の各々に破壊が起きた露出温度が記載されている。

表 3

組成 (表2)	処理時間 (hr.)	破壊温度(°C)	
A	0	3-700°C	
A	6	1-900°C、2-1000°C	
A	24	3-1200°C	
B	0	1-700°C、2-800°C	
B	21	1-1100°C、2-1200°C	
C	0	2-800°C、1-900°C	
C	6	3残存1200°C	
D	0	3-1200°C	
D	1	3残存1200°C*	
D	3	3残存1200°C*	
D	6	3残存1200°C*	
E	0	1-700°C、1-800°C、1-900°C	
E	6	1-1100°C、2-1200°C	

は重量減少を大きくするが、存在するガラス相が増大すると、前述の如く、酸溶液がコーダイエライト相に到達するのに必要な時間が増大するため減少量が小さくなる。最適浸出処理は、このように組成、微細構造及び希望する生成物の強度特性に依り変化するであろうが、之等は、ここに記載した原理に従つて上述した広い限界内で容易に決定することができる。

代理人 浅 村 皓
外 3 名

6. 添付書類の目録

(1) 願 書 本	1通	(4) 委任状及其の訳文	各1通
(2) 明 細 書	1通	(5) 優先権証明書及其の訳文	1通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所	〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号		
	新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1		
	電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)		
氏 名	(7204)弁理士	浅 村	肇
居 所	同	所	
氏 名	(6926)弁理士	寺 崎	孝 一
居 所	同	所	
氏 名	(6772)弁理士	西	立 人